

(19) Japan Patent Office (JP)
(11) Patent application publication number
Patent H06-344655
(43) Publication Date: December 20, 1994

(51) Int. CL	Domestic classification symbol	JPO File Number FI	Technical display area
B41M 5/00	B	8808-2H	

Examination request: not requested; number of claims: 4; OL (Total 9 pages)

(21) Application Number Patent H05-134695
(22) Application Date June 4, 1993
(12) Public patent bulletin (A)

(71) Applicant 000005980
Mitsubishi Paper Mills Limited
4-2, Marunouchi 3 Chome, Chiyoda, Tokyo
(72) Inventor: Wakaura, Sukehara
4-2, Marunouchi 3 Chome, Chiyoda, Tokyo, in Mitsubishi Paper Mills
Limited
(72) Inventor: Harada, Junji
4-2, Marunouchi 3 Chome, Chiyoda, Tokyo, in Mitsubishi Paper Mills
Limited
(72) Inventor: Matsushita, Toshihiko
4-2, Marunouchi 3 Chome, Chiyoda, Tokyo, in Mitsubishi Paper Mills
Limited

(54) [Name of invention] Marking Sheet

(57) Abstract

Purpose: Provide a marking sheet with exceptional writing characteristics for repeated note taking and erasing.

Effects of the Invention:

A marking sheet where at least one surface of a paper base material is given a water base coating layer and then a resin cover layer, where the primary components of this resin cover layer composition are radiation hardening resin and radiation hardening silicone resin and where the Gurley air permeability regulated by JIS S8117 is 1000 seconds or more. Furthermore, an anchor layer formed between the water based coating layer and the resin cover layer is desirable.

Extent of claims:

Claim 1: A marking sheet wherein: at least one of the surfaces of the paper base material is coated with a water based coating and then a resin cover layer that has primary components of radiation hardening resin and radiation hardening silicone resin that harden through exposure to radiation and that has a Gurley air permeability regulated by JIS P8117 of 1000 seconds or more.

Claim 2: A marking sheet as claimed in claim 1 wherein: the resin cover layer includes 0.5 ~ 10 weight % silicone in the composition of this resin cover layer.

Claim 3: A marking sheet as claimed in claim 1 or 2 wherein: the surface of the resin cover layer is a surface obtained by transferring the surface shape of a synthetic resin film.

Claim 4: A marking sheet as claimed in claims 1~3 wherein: an anchor layer is formed between the water based coating layer and the resin cover layer.

Detailed Description of the Invention

[0001]

Utilization in Industry:

The present invention is concerning a marking sheet, and in detail concerning a marking sheet where a marking pen for a white board can be used to take notes and be erased repeatedly.

[0002]

Prior Art

A blackboard is known where white or blue chalk can be used to draw and erase characters and figures; however, with present blackboards there is the problem that chalk dust which is dispersed when characters and figures are erased is inhaled and gets clothes dirty.

[0003]

As a replacement for blackboards, a note taking surface or so called whiteboard where note taking materials called marking pens, for so called whiteboards, that are erasable water based or oil based marking pens are used for taking notes on a white note taking surface, and are prepared such that the writing can be erased by lightly brushing the note taking surface with a dry cloth or soft paper.

[0004]

Materials that are non-absorbing, and non-permeable, in other words, plastic boards, metal boards, enamel boards and glass boards are used for whiteboards. Whiteboards are objects where the surface of this base material is impermeable to the composition of the marking pens for whiteboards and that enable note taking through the pigments and other components that remain after volatilization of water and organic solvents of the ink from the surface of the base material. Furthermore, writing of these letters from note taking can easily be erased by lightly brushing the writing with a dry cloth or soft paper. The main types for this whiteboard are stationary types such as replacements of conventional blackboards of similar size, and electronic blackboards with the ability to immediately copy notes that have been recorded. Also, various types that are of the form of blackboards reduced in size can be seen.

[0005]

However, when conventional whiteboards are used, they must be used in the location they are installed or a size that is easily portable must be prepared, and often, use near the location of the user is restricted. Also, for individual use in school or at home, limitations of size, weight, and cost make whiteboards difficult to use as well.

[0006]

As a means for resolving these types of issues, use of a whiteboard which has a paper based material (called a marking sheet in this invention) can be considered; however, compared to use of high integrity metals or enamels that are non-absorbing and impermeable, although writing using a marking pen is feasible, erasing is difficult because the porosity of the paper base material causes permeability to solvents and dyes, and the writing that remains is a critical weaknesses.

[0007]

Issue(s) to be Resolved by Invention

An objective of this invention is to provide a marking sheet that is sufficiently flexible, can be used in the same manner as normal paper, is portable, and that enables repeated recording using a marking pen for whiteboards and erasing what was recorded.

[0008]

Means for Solving the Various Issues

As the result of earnest research for a method to resolve the above issues, the inventors were able to invent the marking sheet of the present invention. In other words, the marking sheet of the present invention comprises at least one of the surfaces of a paper base material coated with a water based coating, and a resin cover layer that has primary components of radiation hardened resin and radiation hardened silicone resin that harden through exposure to radiation, and that has a Gurley air permeability regulated by JIS P8117 of 1000 seconds or more.

[0009]

The marking sheet of the present invention comprises a resin cover layer that includes 0.5 ~ 10 weight % silicone in the composition of this resin cover layer.

[0010]

The marking sheet of the present invention wherein the surface of the resin cover layer is a surface obtained by transferring the surface shape of a synthetic resin film.

[0011]

The marking sheet of the present invention wherein an anchor layer is formed between the water based coating layer and the resin cover layer.

[0012]

The content of the marking sheet of the present invention is described below. Note, in the present invention, the primary resin components that are radiation hardened silicone and radiation hardened resin that form the resin cover are just called resin components.

[0013]

The marking sheet of the present invention uses paper based material as support. For example, marking paper using non woven fabric of a mixture of glassine paper, high quality paper, cardboard, pulp fiber and synthetic fiber and the like may be suggested. A water based coating layer such as a coating layer or cast layer using water based pigments is coated on at least one surface of this paper base material. Any sheet paper using ordinary natural pulp as its primary component can be used for the present invention; however, calendar processed coated paper that has improved flatness characteristics and where the surface of the paper base material is coated with a water based coating layer for the purpose of preventing permeation of radiation hardened resin components into the support structure are especially effective when used. The water based coating discussed herein is a coating formed by coating the support structure with a coating solution obtained by dissolving or dispersing at least one or more pigments that are water-soluble macromolecules or water dispersible macromolecules, and then drying the coating.

[0014]

The paper weight of the paper base material used for the marking sheet of the present invention differs based on the type of support structure, for example, for the case of paper, 40 ~ 250 g/m² or more desirably 50 ~ 200 g/m².

[0015]

For the marking sheet of the present invention, the expression of the function of recording

and erasing what has been recorded using a marking pen for whiteboards in a repeated manner is enabled by the resin cover layer made up of a mixture of radiation hardened resin and radiation hardened silicone resin, and it is necessary that the marking sheet thus obtained have a Gurley air permeability regulated by JIS P8117 of 1000 or more seconds. With an air permeability of greater than 1000 seconds, the ink components of the marking pen for whiteboards do not permeate the surface of the paper base material surface and writing can be performed by the volatilizing of the water and organic solvents in the components of the ink. If the air permeability is less than 1000 seconds, as permeation of the solvent in the marking pen becomes easier, ink components reach the paper base material and writing on the marking sheet becomes more and more difficult to erase and the resin cover layer will readily separate from the paper base material.

[0016]

Also, erasing of what has been recorded on the marking sheet of the present invention by brushing using a cloth or soft paper without damaging the resin cover layer is made possible by the effect of the peeling characteristics of the silicone resin included in the resin cover layer. Silicone resin that is hardened by radiation exposure in particular can be copolymerized with the radiation hardening resin and because carbon to carbon unsaturated bonds between acryloyl groups and the like crosslink three dimensionally,, even when writing and erasing of entries using marking pens for whiteboards repeatedly, the resin cover layer is not easily abraded nor does the resin cover layer easily peel away from the paper base material.

[0017]

For the percentage of silicone resin in the resin cover layer, it is desirable for the silicone in the silicone resin base in the resin composition that forms the resin cover layer to be 0.5 ~ 10 weight%. If the ratio of silicone is less than this limit, the marking sheet thus obtained will have problems with erase ability, and writing recorded using a marking pen for whiteboards will not be fully erased through removal from the writing surface by brushing using a dry cloth or soft paper. Also, if this limit is exceeded, the marking sheet thus obtained will have problems with write ability and if notes are taken with a marking pen for whiteboards, the ink will be easily repelled and use as a writing surface for writing notes will be difficult, or a reduction in the strength of the resin cover layer, worsening of scratch resistance, and a tendency for damage to be more easily caused on the writing surface when brushing the writing surface when erasing what has been recorded.

[0018]

The marking sheet of the present invention is made up of a 2 layer structure that is layered on top of the paper base material in order of a water based coating layer and then a resin cover layer. Furthermore, the marking sheet may be a 3 layer construction having an anchor layer formed between the water based coating layer and resin cover layer.

[0019]

A water soluble macromolecule or water dispersible macromolecule is used as the water based coating layer to be coated on the paper base material. As a water soluble macromolecule, for example, the following can be suggested. As a natural macromolecule or semisynthetic macromolecule, denatured starch chemical compounds such as starch, oxidized starch, etherified starch, dialdehydic starch and esterified starch; Alginic acid compounds such as sodium alginate and propylene glycol alginate ester; denatured cellulose chemical compound such as casein, gelatin and pullulan, dextran, chitin, chitosan, gum arabic, funori, natural gum, dextrin, methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxy cellulose and carboxymethyl cellulose; and the like can be suggested. As a synthetic macromolecule, denatured polyvinyl alcoholic compounds such as fully saponified or partially saponified polyvinyl alcohol, acetoacetyl polyvinyl alcohol, esterified polyvinyl alcohol and polyvalent carboxylic acid, denatured carboxy polyvinyl alcohol,

sulfonic acid denatured polyvinyl alcohol, olefin denatured polyvinyl alcohol, nitrile denatured polyvinyl alcohol, amide denatured polyvinyl alcohol, and pyrrolidone denatured polyvinyl alcohol and the like; poly acrylic acid compounds such as polyethylene glycol, polyacrylate amide, polyacrylic acid, ammonium polyacrylate and sodium polyacrylate and the like; as well as polyvinyl pyrrolidone, polyethylene imine, polyvinyl ether and polymaleic acid copolymer, and water soluble alkyd resin and the like can be suggested.

[0020]

Also, as a water dispersible macromolecule, for example, the following can be suggested. Various types of latex with a dispersion of synthetic macromolecules such as styrene - maleic anhydride copolymer, styrene - butadiene copolymer, and butadiene - methacrylate copolymer in water and the like can be suggested. The water soluble macromolecules and water dispersible macromolecules can be used separately or mixed and can be used as an aqueous solution.

[0021]

All types of pigments can be used in the water based coating layer and for example, inorganic pigments such as calcium carbonate, silicon dioxide, titanium dioxide, zinc oxide, alumina, magnesium oxide, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, barium sulfate, zinc sulfate, kaolin, talc, clay, calcinated kaolin, and calcinated clay and the like; and organic pigments such as polyethylene powder, polystyrene powder, urea - formalin resin powder and the like can be suggested.

[0022]

In addition, various auxiliary agents such as surfactant(s) and antifoaming agents can be added to the solution as needed.

[0023]

The resin cover layer applied on the water based layer is made up of resin components of primarily radiation hardened resin and radiation hardened silicone resin. Note, in the present invention, ultraviolet rays and electron rays are collectively called radiation. The radiation hardened silicone resin used in the present invention is polysiloxane with a functional group selected from acryloyl group, methacryloyl group, vinyl group, epoxy group and the like on the molecular end or as a side chain, and specifically is a chemical compound similar to those shown in the official bulletins: Japanese published examined application S51-42961, Japanese published examined applications S54-6512, S57-57096, S58-53656, S63-18985, Japanese published examined application H05-21070, Patents S60-190427, S60-233162, Patents H01-230668, H02-163166 and the like. With product names of such as FMO711, FMO721, FMO725, PS583 (hereinafter Chisso (corporation)), KNS-50002, KNS-5100, KNS-5200, KNS-5300, KP-600, X-62-7052, X-62-7100, X-62-7112, X-62-7140, X-62-7144, X-62-7153, X-62-7157, X-62-7158, X-62-7166, X-62-7168, X-62-7177, X-62-7180, X-62-7181, X-62-7192, X-62-7200, X-62-7203, X-62-7205, X-62-7931, KM-875, X-62-7296 A/B, X-62-7305 A/B, X-62-7028 A/B, X-62-5039 A/B, X-62-5040 A/B (hereinafter; Shinetsu Chemical Co. Ltd.), RC149, RC300, RC450, RC802, RC710, RC715, RC720, RC730 (hereinafter; Goldschmidt AG), EBECRYL350, EBECRYL1360 (hereinafter; Daicel UCB Company Ltd.). The above radiation hardened silicone resins can be used separately or as a mixture of several; however, when considering adherence of the resin cover layer to the paper base material, transferability of the radiation hardened silicone resin, and reduction of rubbing off when erasing what has been written, the resin can be used by itself or mixed with a radiation hardened resin that does not have a silicone structure.

[0024]

Concerning the radiation hardened resin used in the present invention, any chemical compound with unsaturated bonds that can be polymerized by exposure to radiation can

be used. In other words, chemical compounds with one or more carbon-carbon unsaturated bonds such as chemical compounds that have an acryloyl group, methacryloyl group, acrylamide group, allyl group, vinyl ether group, vinyl thioether group and the like, for example acrylate alkyl ester, methacrylate alkyl ester, acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, vinyl acetate, vinyl propionate, and vinyl pyrrolidone and the like can be suggested. There may be more than one intramolecular unsaturated bond. In particular, polyol unsaturated esters, for example ethylene diacrylate, diethylene glycol diacrylate, glycerol triacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, and the like can be suggested. Also, chemical compounds with one or two or more epoxy rings, for example glycidyl acrylate, are desirable. In addition, these chemical compounds may have high molecular weight structures. Particularly desirable is a chemical compound with an acrylate group on a side chain or at the end of the macromolecular chain and a prepolymer which has a polyester frame, a polyurethane frame, an epoxy resin frame, a polyether frame, or a polycarbonate frame and the like may be suggested. The above mentioned monomers and prepolymers can be used separately or mixed.

[0025]

Also, in order to homogenize the mixture of radiation hardened silicone resin and radiation hardened resin, a surfactant or the like can be added.

[0026]

In addition, pigment can be mixed with the resin composition used for the present invention. For pigments, inorganic pigments such as calcium carbonate, magnesium carbonate, silicon dioxide, titanium dioxide, zinc oxide, alumina, magnesium oxide, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, barium sulfate, zinc sulfate, kaolin, talc, clay, calcinated kaolin, calcinated clay, lithopone, satin white and the like; and organic pigments such as polyethylene powder, polystyrene powder, urea - formalin resin powder and the like can be suggested. Also, inorganic pigments that have had surface processing can be used; however, for dispersibility with radiation hardened resin, inorganic pigments that have had hydrophobic processing are desirable to use.

[0028]

Forming an anchor layer between the water based coating layer and the resin cover layer of the marking sheet of the present invention strengthens the bond between the water based coating layer and the resin cover layer, and therefore forming of an anchor layer between the water based coating layer and the resin cover layer is desirable. Radiation hardened resin, thermally hardened resin, and solvent hardened resin can be used as the resin that can be used as the anchor layer; but, the resin is not particularly restricted. Radiation hardened resin is defined to be resin that starts a polymerization reaction and hardens by being exposed to radiation. Thermally hardened resin is defined to be resin that starts polymerization reaction and hardens by being heated. Solvent hardened resin is defined to be a resin that, when coated on the paper base material or the like, must be used as a solution with a solvent or diluent, and after coating, some means to vaporize the solution causes the resin to harden. Resin used for the anchor layer is selected with consideration for reduction of rubbing off of the writing surface during erasing of what has been written, compatibility with mixtures of the radiation hardened resin and radiation hardened silicone resin that form the resin cover layer, and improving adherence of the resin cover layer to the paper base material.

[0029]

With the marking sheet of the present invention, for adjustment of the resin composition that forms the resin cover layer that is the writing surface, each component such as the radiation hardened resins, radiation hardened silicone resins and pigments can be added to a kneader either at the same time or individually. Various types of kneaders are used to knead and disperse the compounds. For example, 2 rollers, 3 rollers, a ball mill, a sand

grinder, a disperser, a high-speed impeller disperser, a high speed mixer homogenizer, and the like can be suggested.

[0030]

For the marking sheet of the present invention, a method for making the resin cover layer, is comprising applying the resin composition that forms the resin cover layer to the top of the synthetic resin or the water based coating layer of the paper base material and then using the resin composition that has been applied, adhering the synthetic resin and the water based coating layer and after causing hardening through exposure to radiation in the adhered condition, such that by peeling off the film, a resin cover layer can be formed. Furthermore, if radiation hardened resin is used for the anchor layer resin, the resin that forms the anchor layer is applied on the water based coating layer and the resin compound that forms the resin cover layer is applied on the synthetic resin film and the coated surfaces are then overlaid together to cause them to adhere to one another and through hardening by exposure to radiation the anchor layer and the resin cover layer can be manufactured at the same time. By transferring the surface shape of a synthetic resin film to the surface of the resin cover layer, the writing surface of the marking sheet is made flat, making writing of notes using a marking pen for whiteboards smooth. For making the writing surface of the marking sheet exceptionally smooth, application to both the anchor layer and the resin cover layer using this method is preferable.

[0031]

As synthetic resin films used for the above method, synthetic resin films such as polyethylene film, polypropylene film, and polyethylene terephthalate film, and the like and bi-axial oriented polypropylene film or bi-axially oriented polyethylene terephthalate film that have good manufacturability characteristics and good thermal resistance characteristics are desirable.

[0032]

The thickness of the synthetic resin film that is used is 5 ~ 300 μm but is not particularly restricted; however, from a handling standpoint, it is desirable for the thickness to be 10 μm or more, and if exposing from the film side with electron rays, from the absorption loss of the electron rays standpoint, it is desirable for the thickness to be 150 μm or less.

[0033]

As methods for forming the resin cover layer or anchor layer on the paper base material or film, methods using all types of coaters such as a doctor coater, blade coater, air knife coater, squeeze coater, a reverse roll coater, a gravure roll or a transfer roll coater, 4 or 5 roll coaters or a multi-roll coater, curtain coater, extrusion coater, die coater, slide coater, lip coater, ユーコンマコータ [YUUKONMAKOOTTA], and micro gravure coater and the like can be used.

[0034]

As a method for adhering the paper base material and the synthetic resin film using a resin compound, a method that has been used extensively is followed, and by causing the synthetic resin film that has been coated and the paper base material to go between 2 rollers at a proper pressure, the adherence can be easily caused.

[0035]

Also, the resin composition with primary components of radiation hardened resin and radiation hardened silicone resin compounds can be applied directly or mixed with a suitable solvent for application.

[0036]

The amount of resin components applied differs with the type of paper base material that becomes the marking sheet; but is generally $0.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ and more desirably $1.0 \sim 10 \text{ g/m}^2$. If the amount of coating of the resin components is lower than this limit, it is difficult to apply a resin cover layer that is uniform on the paper base material and causes write ability and erase ability performance of items that were recorded to deteriorate. Also, if the amount of resin components applied exceeds this limit, the characteristics will not change but the cost will increase, which is undesirable.

[0037]

The amount of anchor layer resin that forms the applied anchor layer differs with the type of paper base material that becomes the marking sheet; but, is generally $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ and more desirably $1.0 \sim 10 \text{ g/m}^2$. If the amount of anchor layer resin is lower than this limit, it is difficult for the anchor layer to evenly cover the paper base material and adhesion with the resin cover layer that forms the writing surface of the paper base material is worsened. Also, if the amount of anchor layer resin applied exceeds this limit, the characteristics will not change but the cost will increase, which is undesirable.

[0038]

As an electron ray accelerator used for electron ray exposure to harden the resin cover layer and the anchor layer, the curtain method, scan method and double scan method can be used; however, the comparatively inexpensive curtain method through which high power output can easily be obtained is desirable. The acceleration voltage of the electron rays is $100 \sim 1000 \text{ kV}$, and preferably $150 \sim 300 \text{ kV}$, and the amount of radiation exposure is $0.5 \sim 10 \text{ Mrad}$. If the acceleration voltage is less than 100 kV , the amount of energy transmission will be insufficient and if over 1000 kV , the energy efficiency will be reduced which is not economical, and if the amount of radiation is less than this limit, the hardening reaction will be inadequate and a strong layer can not be obtained. If the amount of energy transmission exceeds this limit, the energy efficiency will be reduced as well as possibly causing considerable deterioration to the paper base material, which is undesirable.

[0039]

The direction of exposure of the electron rays can be either from the paper base material side or the resin components layer coated side; however, with regards to preventing deterioration of the paper base material, exposure from the resin components layer coating side is desirable.

[0040]

For hardening of the anchor layer or the resin cover layer using ultraviolet light, a photoinitiator and/or an intensifier can be used in combination with a resin that forms the resin composition or the anchor layer as needed. As a source for the ultraviolet light, a low pressure Mercury vapor light, a medium pressure Mercury vapor light, a high pressure Mercury vapor light, a Xenon light, or a Tungsten arc light or the like are preferable for use.

[0041]

As a photoinitiator for use with ultraviolet light exposure, acetophenones such as di or tri chloroacetophenone types, thioxanthenes such as benzophenone, Michler's ketone, benzyl, benzoin, benzoin alkyl ether, benzyl dimethyl ketal tetramethylthiuram monosulfide, and an azo compound or the like may be suggested, and may be chosen from the standpoint of the polymerization reaction type of the radiation hardened resin, stability, as well as ultraviolet light exposure equipment. The amount of photoinitiator is normally within $0.1 \sim 5\%$ relative to the radiation hardened resin. Also, there are cases where a storage stabilizer similar to hydroquinone is used together with the photoinitiator.

[0042]

As the amount of energy using ultraviolet rays is low compared to electron rays, it is difficult to harden the entire region of the resin composition layer if ultraviolet rays are exposed from the paper base material side, and therefore, it is desirable for the exposure direction of the ultraviolet rays to be exposed from the resin composition layer coating side.

[0043]

Hardening using electron ray or ultraviolet ray exposure is a reaction using radicals and as it is dependent on the oxygen concentration in the atmosphere, replacement using an inactive gas such as nitrogen, helium, or carbon dioxide is performed, and it is desirable for exposure to be performed in an atmosphere where the oxygen concentration has been suppressed to less 600 ppm, and more desirable for the oxygen concentration to be less than 400 ppm.

[0044]

Function

As the marking sheet of the present invention has a Gurley air permeability regulated by JIS P8117 that is 1000 seconds or more, when writing a record using a marking pen for whiteboards, permeation of ink components of the marking pen for whiteboards from the resin cover layer to the paper base material is prevented and through volatilization of the water and organic solvents in the ink components from the base material surface, writing of records can be performed. Also, as the amount of silicone included in the silicone resin base in the resin composition that makes up the resin cover layer formed by radiation hardened resin and radiation hardened silicone resin compounds is 0.5 ~ 10 weight%, exfoliation characteristics for the writing surface are obtained; therefore, by brushing and wiping from the writing surface using a dry cloth or soft paper, writing of what has been recorded using a marking pen for whiteboards can be completely erased. Also, as the carbon – carbon unsaturated bonds included in the radiation hardened resin and the carbon – carbon unsaturated bonds included in the radiation hardened silicone resin cross link three dimensionally forming a strong bond, the writing surface becomes scratch resistant and separating of the resin cover layer from the paper base material due to repeated writing and erasing of records is prevented. Also, as paper that uses natural pulp as a primary component of the base material is used, the marking sheet can be used similar to general purpose paper and is easily carried around for use.

[0045]

Embodiment

Next, further details are explained using embodiments and comparison examples of the present invention; however, the present invention is not limited to the embodiments.

[0046]

Embodiment 1

As paper base material for the marking sheet, commercially available cast-coated paper (Mitsubishi Paper Mills manufactured, LK color white, 157 g/m²) was used. Radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-309" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) compound ratio was changed and kneaded well using a 3 roll roller resulting in a resin composition that was coated on the paper base material using a Gravure Coater at 4 g/m². The silicone weight% included in this resin composition, from results of thermogravimetric analysis after hardening was 0.2%, 0.5%, 3%, 6%, 10%, 12%, and 15% and next the paper base material coated with this resin composition was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage was 3 Mrad and the resin composition was hardened resulting in a resin cover layer, and thus obtaining a marking sheet. Using a Gurley Densometer for each sample, the air

permeability specified by JIS P8177 is shown in Table 1.

[0047]

Embodiment 2

For the paper base material used for the marking sheet, coated paper ("Pearl Deluxe" made by Mitsubishi Paper Mills, 165 g/m²) was used. Radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-350" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) were kneaded well using a 3 roll roller resulting in a resin composition that was coated on the paper base material using a Gravure Coater at 6 g/m² and the result of the thermogravimetric analysis after hardening to determine the weight% of the silicone included in this resin composition was 8%. The paper base material coated with this resin composition was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage would be 3 Mrad, and the resin composition was hardened to provide a resin cover layer, and thus a marking sheet with a air permeability of 1000 seconds was obtained.

[0048]

Embodiment 3

As the paper base material used for the marking sheet, cast-coated paper identical to that of embodiment 1 was used. Radiation hardened silicone resin ("KNS5300" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.) with epoxy acrylate ("リポキシ - [RIPOXY] UR-90" made by Showa Highpolymer Co., Ltd.) and a photoinitiator (2.5 weight% with respect to resin "イルガキュア [IRUGAKYUA] 905 made by Chiba Geigy Co. Ltd.) was added and kneaded well using a 3 roll roller, resulting in a resin composition that was coated on a paper base material using a Gravure Coater at 6 g/m². The results of the thermogravimetric analysis after hardening for the weight% of silicone included in this resin composition was 0.5%. The paper base material coated with this resin composition was exposed using two 120 w/cm high pressure mercury vapor ultraviolet exposure lights to harden the resin cover layer, and thus a marking sheet with an air permeability of 1500 seconds was obtained.

[0049]

Embodiment 4

As the paper base material used for the marking sheet, cast-coated paper identical to that of embodiment 1 was used. Radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-309" made by Toagosei Co. Ltd) was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) after coating at 5 g/m² using a Gravure Coater on the paper base material to harden the radiation hardened resin to form the anchor layer. Next, radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-360" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) were kneaded well using a 3 roll roller, resulting in a resin composition that was coated on the surface of the anchor layer on top of the paper base material using a Gravure Coater at 3 g/m². The result of the thermogravimetric analysis after hardening to determine the weight% of silicone included in this resin composition was 4%. Next, the paper base material coated with this resin composition was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage would be 3 Mrad, and the resin composition was hardened to form a resin cover layer, and thus a marking sheet with an air permeability of 3500 seconds was obtained.

[0050]

Embodiment 5

As the paper base material used for the marking sheet, cast-coated paper identical to that of embodiment 1 was used. A resin with 7 weight% hardening agent p-toluenesulfonic acid added to an alkyd resin ("メラン [MERAN] 474 A" made by Hitachi Chemical Co. Ltd.), which is a thermal hardening resin was coated on the paper base material at 10 g/m² using a Gravure Coater, and was then hardened by placing in an air forced oven at 120 °C for 60 seconds forming an anchor layer. Next, radiation hardened resin (アロニックス [ARONIKKUSU] M-360" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) were kneaded well using a 3 roll roller, resulting in a resin composition that was coated onto the surface of the anchor layer on top of the paper base material using a Gravure Coater at 3 g/m². The result of the thermogravimetric analysis after hardening for the weight% of silicone included in this resin composition was 4%. Next, the paper base material coated with this resin composition was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage would be 3 Mrad, and the resin composition was hardened to provide a resin cover layer, and thus a marking sheet with an air permeability of 3500 seconds was obtained.

[0051]

Embodiment 6

Radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-350" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) were kneaded well using a 3 roll roller and applied to a bi-axially oriented polyethylene terephthalate film (thickness of 50 μm made by Diafoil, abbreviated as PET) at 4 g/m² using a Gravure Coater. This PET film and the water based coating layer surface of the cast-coated paper identical to that of embodiment 1 as the paper base material were overlaid together and were caused to go between two pressurized rollers, and in addition, while in an adhered condition, were electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) from the PET film side using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage was 3 Mrad, and after hardening of the resin composition, a marking sheet with a air permeability of 3200 seconds was obtained by peeling off the PET film. The result of the thermogravimetric analysis after hardening for the weight% of silicone included in this resin composition was 7%.

[0052]

Embodiment 7

As the paper base material used for the marking sheet, cast-coated paper identical to that of embodiment 1 was used. Radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-309" made by Toagosei Co. Ltd) was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) after coating onto this paper base material at 5 g/m² using a Gravure Coater in order to harden the resin composition to form the anchor layer. On the other hand, radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-360" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) were kneaded well using a 3 roll roller resulting in a resin composition that was applied to a PET film at 3 g/m² using a Gravure Coater, and the PET film with resin composition applied onto the surface and the anchor layer surface of paper base material with an anchor layer formed were overlaid together and caused to go between 2 pressurized rollers, and in addition, while in an adhered condition, were electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) from the PET film side using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage was 3 Mrad, and after hardening of the resin composition, a marking sheet with an air permeability of 3200 seconds was obtained by peeling off the PET film. The result of the thermogravimetric analysis after hardening for

the weight% of silicone included in this resin composition was 7%.

[0053]

Comparison Example 1

As the paper base material used for the marking sheet, cast-coated paper identical to that of embodiment 1 was used and radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-309" made by Toagosei Co. Ltd) was applied on top of this paper base material at 4 g/m² using a Gravure Coater. Next, the paper base material coated with this resin composition was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 2 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage was 3 Mrad and the resin composition was hardened to form a resin cover layer, and thus a marking sheet with an air permeability of 3000 seconds was obtained.

[0054]

Comparison Example 2

For the paper base material used for the marking sheet, coated paper ("Diamond White Coat S" made by Mitsubishi Paper Mills, 165 g/m²) was used. Radiation hardened resin ("アロニックス[ARONIKKUSU] M-350" made by Toagosei Co. Ltd) and radiation hardened silicone resin ("X-62-7200" made by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd) were kneaded well using a 3 roll roller resulting in a resin composition that was coated on the paper base material at 4 g/m² using a Gravure Coater. The result of the thermogravimetric analysis after hardening for the weight% of silicone included in this resin composition was 8%. The paper base material coated with this resin composition was electron ray exposed (product name "Curetron" made by NHV Corporation) using 200 kV acceleration voltage in a nitrogen atmosphere (Oxygen concentration 200 ppm or less) such that the absorption dosage was 3 Mrad and the resin composition was hardened to form a resin cover layer, and thus a marking sheet with an air permeability of 800 seconds was obtained.

[0055]

Comparison Example 3

Similar to embodiment 6 except that a high quality paper (cover paper made by Mitsubishi Paper Mills, 150 g/m²) was used as the paper base material for the marking sheet, a marking sheet with an air permeability regulated by JIS P8117 of 100 seconds when using a Gurley Densometer was obtained. The result of the thermogravimetric analysis after hardening for the weight% of silicone included in this resin composition of this marking sheet was 7%.

[0056]

Comparison Example 4

Coated paper ("Pearl Deluxe" Mitsubishi Paper Mills, 165 g/m²) was used as the paper base material for the marking sheet, and after performing corona processing on the water based coated surface, a marking sheet was obtained by lamination, by melting and pressing a 15 µm thick sheet of polypropylene resin.

[0057]

The following tests were performed for embodiments 1 ~ 7 and comparison examples 1 ~ 4. The results are shown in Table 1. The test method is as follows.

[0058]

Test 1 [Write ability]

Using a marking pen for white boards, a pattern was written on the writing surface of the obtained marking sheet and let sit for 10 minutes, and "excellent" was recorded if the shape of the pattern written was retained and could be read perfectly, and "normal" was recorded if the ink was not repelled, and if the pattern written was not retained by

permeating or soaking into the resin cover layer that is the writing surface.

[0059]

Test 2 [Write – erase ability]

Writing of records using a marking pen for white boards on the writing surface of the marking sheet was performed and then the writing was erased using a commercially available white board eraser. This operation was performed repeatedly and for tests where writing could be perfectly erased for 300 or more repetitions, writing – erase ability was considered excellent, 50 ~ 300 repetitions were considered normal, and less than 50 repetitions was considered a fail.

[0060]

Test 3 [Non-fixation ability]

Writing of records using a marking pen for white boards on the writing surface of the marking sheet was performed and then the writing was erased 1 week later using a commercially available white board eraser. Excellent non-fixation performance was recorded if the writing was completely erased, "normal" was recorded if slight traces remained that unless wiped using force could not be erased, and if 10% or more of the writing could not be erased, a "fail" was recorded.

[0061]

[Table 1]

Embodiment or comparison example	Silicone weight%	Gurley Air permeability	Write ability	Write – erase ability	Non-fixation ability
Embodiment 1	0.2	3000	Excellent	Normal	Excellent
	0.5	3100	Excellent	Excellent	Excellent
	3	3300	Excellent	Excellent	Excellent
	6	3000	Excellent	Excellent	Excellent
	10	3600	Excellent	Excellent	Excellent
	12	3200	Normal	Excellent	Excellent
	15	3400	Normal	Normal	Excellent
Embodiment 2	8	1000	Excellent	Excellent	Excellent
Embodiment 3	0.5	1500	Excellent	Excellent	Excellent
Embodiment 4	4	3500	Excellent	Excellent	Excellent
Embodiment 5	4	3200	Excellent	Excellent	Excellent
Embodiment 6	7	3200	Excellent	Excellent	Excellent
Embodiment 7	7	3200	Excellent	Excellent	Excellent
Comp Ex. 1	0	3000	Excellent	Fail	Fail
Comp Ex. 2	8	800	Excellent	Normal	Normal
Comp Ex. 3	7	100	Excellent	Fail	Fail
Comp Ex. 4	0	---	Excellent	Excellent	Fail

[0062]

Evaluation

The marking sheets created for the embodiments had good write ability of records using a marking pen for whiteboards and with the resin composition that forms the resin cover layer that is the writing surface, the writing operation was smooth without damaging the writing surface or repelling of ink, and for erasing as well, with the working of the silicone resin included in the resin composition, even if time elapses after writing, complete erasure without leaving a trace was feasible and repeated writing and erasing could be performed without separating of the resin cover layer that accompanies brushing with a whiteboard eraser.

[0063]

Effects of the Invention

As is made clear in the evaluation of the present invention, the marking sheet of the present invention has exceptional repeated write – erase ability and write ability using a marking pen for whiteboards, and in addition, as a paper base material is used, portability similar to normal paper is obtained, thus providing high practical value.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-344655

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 8808-2H

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-134695

(22) 出願日 平成5年(1993)6月4日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 若浦 資治

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 原田 純二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 松下 壽彦

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 マーキングシート

(57) 【要約】

【目的】 筆記性、繰り返しの筆記-消去性に優れたマーキングシートを提供する。

【効果】 紙基材の少なくとも片面に、水性塗工層、樹脂被覆層を順次積層してなり、該樹脂被覆層組成物が放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコーン樹脂を主成分とするものであり、且つJ I S S 8 1 1 7で規定されるガーレー透気度が1 0 0 0秒以上であるマーキングシート。好ましくは水性塗工層と樹脂被覆層との間にアンカー層を設けることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙基材の少なくとも片面に、水性塗工層と、放射線照射により硬化する放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコーン樹脂を主成分とする樹脂被覆層を順次塗設してなり、且つJIS P8117で規定されるガーレー透気度が1000秒以上であることを特徴とするマーキングシート。

【請求項2】 樹脂被覆層が、該樹脂被覆層組成物中に0.5～10重量%の珪素を含有することを特徴とする請求項1記載のマーキングシート。

【請求項3】 樹脂被覆層の表面が、合成樹脂フィルムの表面形状を転写させて得た該表面であることを特徴とする請求項1又は2記載のマーキングシート。

【請求項4】 水性塗工層と樹脂被覆層との間に、アンカー層を設けてなることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載のマーキングシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マーキングシートに関するものであり、詳しくは、白板用マーキングペンを用いて、筆記―消去を繰り返して行うことのできるマーキングシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】白色または有色のチョークを使用して、文字や図形などを筆記―消去するものとして黒板があるが、従来の黒板は、文字や図形などの消去の際に飛散する該チョークの粉を吸い込んだり、衣類を汚したりするという問題があった。

【0003】黒板に代わって、白色の筆記面に、水性あるいは油性の消去性マーキングペン、所謂白板用マーキングペンと呼ばれる筆記具を用いて筆記し、さらに、乾布や軟質紙にて軽く擦過することによって、筆記面から拭い去って筆跡を消去するようにした白板、所謂ホワイトボードと呼ばれる筆記面が、近年になって急速に普及されてきている。

【0004】ホワイトボードには、非吸収性乃至は非浸透性の基材、すなわち、プラスチック板、金属板、珪瑯板、ガラス板等が使用されている。ホワイトボードは、該基材面に白板用マーキングペンのインキ組成物が浸透せず、該基材面から該インキ組成物中の水や有機溶剤が揮発し、残った色素と他の組成物のみが残って文字などの筆記ができるものである。そして筆記された文字などの筆跡については、これを乾いた布や柔軟な紙で軽く擦過することで容易に消去することができるものである。このホワイトボードは、従来の黒板そのものの大きさで代替化したり、筆記した記録を直ちに複写することのできる電子黒板などのような据置型のタイプが主流である。また、これを小さくした黒板形式の物も各種見られる。

【0005】しかし、従来のホワイトボードは、これを

使用する場合に、据え付けられた場所で使用するか、持ち運びが容易な大きさのものを用意する必要があり、使用者の身近な場所で使用する場合に制限されることが多かった。また、学校や家庭などで個人的に使用の場合には、大きさ、重さ、価格等の制約を受けて利用しにくい側面もあった。

【0006】このような問題点を解決する手段として、紙基材を用いたホワイトボード（本発明ではマーキングシートと称する）の利用が考えられるが、非吸収性乃至は非浸透性の剛直な金属板や珪瑯板を用いた場合に比べ、紙基材が基本的に有する多孔性を原因とする溶剤や染料の浸透性のために、マーキングペンで筆記はできるものの消去が困難であったり、筆跡が残るという致命的な欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記から、本発明の目的は、十分な可撓性を有しており、通常の紙と同様に扱うことができ、手軽に携帯して白板用マーキングペンで記録及び記録の消去が繰り返し可能なマーキングシートを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決する手段を鋭意研究した結果、本発明のマーキングシートを発明するに至った。即ち、本発明のマーキングシートは、紙基材の少なくとも片面に、水性塗工層と、放射線照射により硬化する放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコーン樹脂を主成分とする樹脂被覆層を順次塗設してなり、且つJIS P8117で規定されるガーレー透気度が1000秒以上であることを特徴とするものである。

【0009】本発明のマーキングシートは、樹脂被覆層が、該樹脂被覆層組成物中に0.5～10重量%の珪素を含有することを特徴とするものである。

【0010】本発明のマーキングシートは、樹脂被覆層の表面が、合成樹脂フィルムの表面形状を転写させて得た該表面であることを特徴とするものである。

【0011】本発明のマーキングシートは、水性塗工層と樹脂被覆層との間に、アンカー層を設けてなることを特徴とするものである。

【0012】以下、本発明のマーキングシートについて、詳細に説明する。なお、本発明において、樹脂被覆層を形成する放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコーン樹脂を主成分とする樹脂組成物を、単に樹脂組成物と称する。

【0013】本発明のマーキングシートは、支持体として紙基材を使用することが特徴である。例えば、グラシン紙、上質紙、板紙、パルプ繊維と合成繊維を混抄した不織布等のような紙基材が挙げられる。該紙基材の少なくとも片面に、水性顔料による塗工層或はキャスト層等の水性塗工層を塗設したものを使用する。一般に天然パ

ルブを主成分とするシート状の紙は、すべて本発明においても使用できるが、特に、表面平滑性の向上及び放射線硬化性樹脂組成物の支持体内への浸み込み防止を目的として、紙基材の表面に、水性塗工層を塗設してカレンダー処理を施したコーテッド紙が有効に用いられる。ここでいう水性塗工層は、水溶性高分子又は水分散性高分子の内の少なくとも一種以上と顔料を、水に溶解又は分散して得られる塗工液を支持体上に塗工、乾燥して形成させたものである。

【0014】本発明のマーキングシートに使用される紙基材の坪量は、支持体の種類により異なるが、例えば、紙の場合では、 $40 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ g/m}^2$ である。

【0015】本発明のマーキングシートにおいて、白板用マーキングペンによる記録の筆記-消去を繰り返し行うことができる機能を発現するのは、放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコン樹脂の混合物からなる樹脂被覆層であり、得られたマーキングシートの JIS P 8117 に規定されるガーレー透気度が 1000 秒以上であることが必要である。透気度が 1000 秒以上であることで、紙基材面に白板用マーキングペンのインキ組成物が浸透せず、該基材面から該インキ組成物中の水や有機溶剤が揮発することで記録の筆記を行うことができる。ここで、透気度が 1000 秒未満であると、マーキングペンインキ中の溶剤が浸透し易くなるために、紙基材にまでインキ成分が達し、マーキングシート上の記録の消去ができ難くなるばかりか、樹脂被覆層が紙基材から脱落し易くなるという欠点がある。

【0016】又、本発明のマーキングシートにおいて、記録の消去を、乾布や軟質紙にて擦過することにより、樹脂被覆層を傷付けることなく行えるのは、樹脂被覆層中に含まれる離型特性を有するシリコン樹脂の影響である。特に、放射線照射により硬化するシリコン樹脂は、放射線硬化性樹脂との共重合が可能であり、アクリロイル基等の炭素-炭素間の不飽和結合同士で 3 次元的に架橋するために、白板用マーキングペンによる記録の筆記-消去を繰り返し行っても、樹脂被覆層が溶剤によって浸食され難く、紙基材からの樹脂被覆層の脱落も起こり難い。

【0017】樹脂被覆層中のシリコン樹脂の含有率としては、該樹脂被覆層を構成する樹脂組成物中の 0.5 ～ 10 重量% が、シリコン樹脂由来の珪素であることが好ましい。珪素の比率がこの範囲未満であると、得られるマーキングシートの消去性に問題が生じ、白板用マーキングペンで記録した筆跡を、乾布や軟質紙にて擦過することで筆記面から拭い去ることで完全に消去できず、繰り返して記録を筆記して使用することができなくなる。又、この範囲を超えると、得られるマーキングシートの筆記性に問題が生じ、白板用マーキングペンで記録しても、インキがはじきやすく記録を筆記する筆記面

として使用し難いばかりか、樹脂被覆層の強度が低下し、耐スクラッチ性が悪くなり、記録の消去動作に伴う筆記面の擦過により筆記面に傷が付き易くなる傾向にある。

【0018】本発明のマーキングシートは、紙基材上に、水性塗工層、樹脂被覆層を順次積層した 2 層構造からなる。又、水性塗工層と樹脂被覆層との間にアンカー層を設けた 3 層構造からなるものである。

【0019】紙基材上に塗設される水性塗工層としては、水溶性高分子又は水分散性高分子が用いられる。水溶性高分子としては、例えば、次のものを挙げることができる。天然高分子又は半合成高分子としては、デンプン、酸化デンプン、エーテル化デンプン、ジアルデヒド化デンプン、エステル化デンプン等の変性デンプン化合物；アルギン酸ソーダ、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸化合物；カゼイン、ゼラチン、プルラン、デキストラン、キチン、キトサン、アラビアゴム、フノリ、天然ガム、デキストリン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース等の変性セルロース化合物；等が挙げられる。合成高分子としては、完全ケン化或は部分ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールと多価カルボン酸とのエステル化物、カルボキシ変性化ポリビニルアルコール、スルホン酸変性化ポリビニルアルコール、オレフィン変性化ポリビニルアルコール、ニトリル変性化ポリビニルアルコール、アミド変性化ポリビニルアルコール、ピロリドン変性化ポリビニルアルコール等の変性化ポリビニルアルコール化合物；ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ソーダ等のポリアクリル酸化合物；ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、水溶性アルキド樹脂等が挙げられる。

【0020】又、水分散性高分子としては、例えば、次のものを挙げることができる。スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-メタクリレート共重合体等の合成高分子を水に分散した各種ラテックス等が挙げられる。これら水溶性高分子又は水分散性高分子を単独或は混合し、水溶液として用いることができる。

【0021】水性塗工層には、各種顔料が用いられるが、例えば、炭酸カルシウム、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、カオリン、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成クレイ等の無機顔料、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、尿素-ホルマリン樹脂パウダー等の有機顔料が挙げられる。

【0022】更に、必要に応じてこの塗液中には、界面

活性剤、消泡剤等の各種助剤を混合してもよい。

【0023】水性塗工層の上に塗設される樹脂被覆層は、放射線硬化性樹脂及び放射線硬化性シリコン樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる。なお、本発明では、紫外線と電子線をまとめて放射線と称する。本発明に用いられる放射線硬化性シリコン樹脂は、分子末端、又は側鎖にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基等の中から選択される官能基を有するポリシロキサンであり、具体的には、特公昭51-42961号、同54-6512号、同57-57096号、同58-53656号、同63-18985号、特公平5-21070号、特開昭60-190427号、同60-233162号、特開平1-230668号、同2-163166号等の各公報に開示されているような化合物である。商品名では、FM0711、FM0721、FM0725、PS583（以上、チッソ

（株））、KNS-50002、KNS-5100、KNS-5200、KNS-5300、KP-600、X-62-7052、X-62-7100、X-62-7112、X-62-7140、X-62-7144、X-62-7153、X-62-7157、X-62-7158、X-62-7166、X-62-7168、X-62-7177、X-62-7180、X-62-7181、X-62-7192、X-62-7200、X-62-7203、X-62-7205、X-62-7931、KM-875、X-62-7296A/B、X-62-7305A/B、X-62-7028A/B、X-62-5039A/B、X-62-5040A/B（以上、信越化学工業（株））、RC149、RC300、RC450、RC802、RC710、RC715、RC720、RC730（以上、ゴールドシュミット社）、EBECRYL350、EBECRYL1360（以上、ダイセルUCB（株））等が挙げられる。上記の放射線硬化性シリコン樹脂は、単独もしくは複数混合して用いられるが、紙基材と樹脂被覆層の密着性、放射線硬化性シリコン樹脂の移行性、筆跡の消去動作によって生じるラブオフの低減等を考慮して、単独もしくはシリコン骨格を有さない放射線硬化性樹脂と混合させて用いることができる。

【0024】本発明に用いる放射線硬化性樹脂については、放射線照射による重合が可能な不飽和結合を有する化合物であれば、いずれも使用可能である。即ち、炭素-炭素不飽和結合を一個以上有する化合物であり、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基などを含有化合物であり、例えばアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピロリドンなどが挙げられる。分子内に不飽和結合が二個以上あってもよい。

特に、ポリオールの不飽和エステル類、例えばエチレンジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。又、エポキシ環を一個もしくは二個以上有する化合物、例えば、グリシジルアクリレートなども好ましい。更には、これらの化合物は高分子量体であってもよい。特に好ましくは高分子鎖の末端或は側鎖にアクリレート基を有する化合物であり、ポリエステル骨格、ポリウレタン骨格、エポキシ樹脂骨格、ポリエーテル骨格、ポリカーボネート骨格を有するプレポリマーなどが挙げられる。これら上記のモノマーとプレポリマーを単独もしくは混合して用いてもよい。

【0025】又、放射線硬化性シリコン樹脂と放射線硬化性樹脂の混合を均一化させるため、界面活性剤等を混入してもよい。

【0026】更に、本発明に用いられる樹脂組成物中に顔料を混合させることができる。顔料としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、カオリン、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成クレイ、リトボン、サチンホホワイトなどの無機顔料、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、尿素-ホルマリン樹脂パウダー等の有機顔料が挙げられる。又、無機顔料に表面処理を施したのもも用いることができるが、特に、放射線硬化性樹脂との分散性から、疎水化処理を施した無機顔料が好ましく用いられる。

【0028】本発明のマーキングシートは、水性塗工層及び樹脂被覆層との間にアンカー層を設け、水性塗工層と樹脂被覆層間の結合を強固にすることができるために、水性塗工層と樹脂被覆層の間に、アンカー層を設けることが好ましい。アンカー層に用いられる樹脂としては、放射線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、溶剤硬化性樹脂等が挙げられるが、特に制限されるものではない。放射線硬化性樹脂とは、放射線照射することにより重合反応が開始され、硬化できる樹脂のことである。熱硬化性樹脂とは、加熱することにより重合反応が開始され、硬化できる樹脂のことである。溶剤硬化性樹脂とは、紙基材上等に樹脂を塗布する際、溶剤を溶媒もしくは希釈剤として使用する必要があり、塗布後、何等かの方法により溶剤を揮発させることで樹脂の硬化が成される樹脂のことである。アンカー層に用いられる樹脂は、樹脂被覆層を構成する放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコン樹脂の混合物との相性、紙基材と樹脂被覆層の密着性向上、記録の消去動作に伴う筆記面のラブオフ低減等を考慮して選択される。

【0029】本発明のマーキングシートにおいて、筆記面である樹脂被覆層を形成する樹脂組成物を調製する際には、放射線硬化性樹脂、放射線硬化性シリコン樹脂

及び顔料等の各成分をすべて同時に、或は個々順次に混練機に投入して行なう。組成物の混練分散には、各種の混練機が使用される。例えば、二本ロール、三本ロール、ボールミル、サンドグライNDER、ディスパー、高速インペラー分散機、高速ミキサーホモジナイザー等が挙げられる。

【0030】本発明のマーキングシートにおいて、樹脂被覆層を設ける方法としては、樹脂被覆層を形成する樹脂組成物を合成樹脂フィルム上、或は紙基材の水性塗工層上に塗工し、次いで塗工済みの樹脂組成物を介して、合成樹脂フィルムと水性塗工層を密着させて、密着状態のまま放射線照射により硬化させた後、フィルムを剥離させることで樹脂被覆層を作製してもよい。又、アンカー層樹脂に放射線硬化性樹脂を用いる場合に、水性塗工層上にアンカー層を形成する樹脂を、合成樹脂フィルム上に樹脂被覆層を形成する樹脂混合物をそれぞれ塗工し、塗工面同士を重ね合わせて密着させ、放射線照射により硬化することにより、アンカー層と樹脂被覆層を同時に製造することもできる。樹脂被覆層の表面に、合成樹脂フィルムの表面形状を転写させることで、該マーキングシートの筆記面を平滑にし、白板用マーキングペンによる記録の筆記を滑らかにすることができる。マーキングシートに高平滑な筆記面を設ける場合には、アンカー層、樹脂被覆層共にこの方法を用いて塗工することがより好ましい。

【0031】上記方法で使用する合成樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の合成樹脂フィルムであり、好ましくは加工性、耐熱性等の良い二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが望ましい。

【0032】使用される合成樹脂フィルムの厚さは、特に制限されるものではないが、 $5\sim300\mu\text{m}$ であり、特に取り扱いの点から $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、電子線をフィルム側から照射した場合の電子線の吸収損失の点から、 $150\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0033】樹脂被覆層或はアンカー層を紙基材上、もしくはフィルム上に設ける方法としては、ドクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、リバースロールコート、グラビアロール及びトランスファーロールコート、4本或は5本ロールコート、又はマルチロールコート、カーテンコート、エクストルージョンコート、ダイコート、スライドコート、リップコート、ユーコンマコート、マイクログラビアコート等等いかなる塗工機を用いた方法でもよい。

【0034】樹脂組成物を介して合成樹脂フィルムと紙基材とを密着させる方法としては、従来から広く行われている方法に従って、塗工済み合成樹脂フィルムと紙基材を適度に圧着できる二本のロールの間を通すことにより容易に行うことができる。

【0035】又、本発明の放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコン樹脂の混合物を主成分とする樹脂組成物は、そのまま塗工しても良いし、適当な溶剤を混合して塗工しても良い。

【0036】樹脂組成物の塗工量は、マーキングシートとなる紙基材の種類により異なるが $0.5\sim30\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $1.0\sim10\text{g}/\text{m}^2$ である。樹脂組成物の塗工量がこの範囲より少ないと、紙基材上に均一に樹脂被覆層を塗設することが困難であり、記録の筆記性或は消去性を悪くする。又、樹脂組成物の塗工量がこの範囲を超えて多くしても特性上変わらず、コストのみ上がって好ましくない。

【0037】アンカー層を形成するアンカー層樹脂の塗工量は、マーキングシートとなる紙基材の種類により異なるが、 $0.5\sim20\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $1.0\sim10\text{g}/\text{m}^2$ である。アンカー層樹脂の量がこの範囲より少ないと、紙基材上にむらなくアンカー層で覆うことが困難であり、紙基材と筆記面を構成する樹脂被覆層との接着性を悪くする。又、アンカー層樹脂の塗工量をこの範囲を超えて多くしても特性上変わらず、コストのみ向上する。

【0038】樹脂被覆層及びアンカー層を電子線照射により硬化するために用いられる電子線加速器としては、カーテン方式、スキャン方式、ダブルスキャン方式が採用できるが、比較的安価で大出力が容易に得られるカーテン方式が好ましい。電子線の加速電圧は、 $100\sim1000\text{kV}$ 、好ましくは $150\sim300\text{kV}$ であり、照射線量としては $0.5\sim10\text{Mrad}$ である。加速電圧が 100kV 未満ではエネルギーの透過量が不足し、 1000kV を超えるとエネルギー効率が低下して経済的ではない。照射線量がこの範囲より小さいと、硬化反応が不十分になり強靱な層が得られない。照射線量がこの範囲より多いと、エネルギー効率が低下するばかりか、紙基材の劣化が著しくなり好ましくない。

【0039】電子線の照射方向は、紙基材側、樹脂組成物層塗工側のいずれからでもよいが、紙基材の劣化防止の点から樹脂組成物層塗工側からとするのが好ましい。

【0040】紫外線照射により樹脂被覆層或はアンカー層を硬化させる場合には、樹脂組成物或はアンカー層を構成する樹脂に、光開始剤、必要に応じて増感剤を配合して用いることができる。紫外線の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ等が好適に使用される。

【0041】紫外線照射の場合に用いる光開始剤としては、ジ又はトリクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタールテトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物等があり、放射線硬化性樹脂の重合反応のタイプ、安定性、及び紫外線照

射装置との適性等の観点から選ばれる。光開始剤の使用量は、放射線硬化性樹脂に対して、通常0.1～5%の範囲である。又、光開始剤にヒドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合もある。

【0042】紫外線は電子線に比べてエネルギーが小さいことから、紫外線を紙基材側から照射しても樹脂組成物層全域を硬化させることは困難なため、紫外線の照射方向は樹脂組成物層塗工側から照射するのが好ましい。

【0043】紫外線或は電子線照射による硬化はラジカル反応であり、雰囲気中の酸素濃度に依存するので、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行ない、酸素濃度600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0044】

【作用】本発明のマーキングシートにおいては、JIS P8117に規定されるガーレー透気度が1000秒以上であることで、白板用マーキングペンを用いた記録の筆記の際に、樹脂被覆層から紙基材への白板用マーキングペンのインキ組成物の浸透が防げ、且つ基材面からインキ組成物中の水や有機溶剤が揮発することで、記録の筆記が行える。又、樹脂被覆層を構成する放射線硬化性樹脂と放射線硬化性シリコン樹脂の混合物からなる樹脂組成物中にシリコン樹脂由来の珪素が0.5～10重量%含有されることで、筆記面に離型性が得られ、白板用マーキングペンで記録した筆跡を、乾布や軟質紙にて擦過することで筆記面から拭い去ることで完全に消去できる。又、放射線硬化性樹脂に含まれる炭素-炭素間の不飽和結合と、放射線硬化性シリコン樹脂に含まれる炭素-炭素間の不飽和結合が3次的に架橋し強固に結合するために、筆記面に耐傷性が得られ、記録の筆記-消去の繰り返し使用による、紙基材からの樹脂被覆層の脱落が防げる。又、基材に天然パルプを主成分とした紙を使用しているため、通常の紙と同様に扱うことができ、手軽に携帯して利用することができる。

【0045】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明の内容は、実施例に限られるものではない。

【0046】実施例1

マーキングシート用の紙基材として、市販のキャストコート紙（三菱製紙製、LKカラー白、157g/m²）を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-309）と放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、X-62-7200）の混合物を、比率を変えて3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで4g/m²で塗工した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、0.2%、0.5%、3%、6%、10%、12%、15%で

あった。次いで、この樹脂組成物を塗布した紙基材を、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させて樹脂被覆層とし、マーキングシートを得た。各々のサンプルについて、ガーレー・デンソメーターを用い、JIS P8117に規定される透気度を表1に記す。

【0047】実施例2

マーキングシート用の紙基材として、塗工紙（三菱製紙製、パールデラックス、165g/m²）を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-350）と放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、X-62-7200）を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで6g/m²で塗工した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、8%であった。この樹脂組成物を塗工した紙基材を、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させて樹脂被覆層となし、透気度が1000秒であるマーキングシートを得た。

【0048】実施例3

マーキングシート用の紙基材として、実施例1と同様のキャストコート紙を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂にエポキシアクリレート（昭和高分子製、リポキシUR-90）と、光開始剤（樹脂に対し、2.5重量%のチバガイギー社製イルガキュア905）を混合した放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、KNS5300）を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで6g/m²で塗工した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、0.5%であった。この樹脂組成物を塗工した紙基材を、120W/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ2灯を用いて照射して樹脂被覆層を硬化させ、透気度が1500秒であるマーキングシートを得た。

【0049】実施例4

マーキングシート用の紙基材として、実施例1と同様のキャストコート紙を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-309）をグラビアコーターで5g/m²で塗工した後、窒素雰囲気（酸素濃度200ppm以下）中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が1Mradとなるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行って硬化させることでアンカー層を設けた。次いで、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-360）と放射線硬化性シリコン樹脂

脂（信越化学工業製、X-62-7200）の混合物を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで紙基材上のアンカー層塗工面に 3 g/m^2 で塗工した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、4%であった。次いで、この樹脂組成物を塗布した紙基材を、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 3 Mrad となるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させて樹脂被覆層となし、透気度が 3500 秒であるマーキングシートを得た。

【0050】実施例5

マーキングシート用の紙基材として、実施例1と同様のキャストコート紙を使用した。この紙基材上に、熱硬化性樹脂であるアルキド樹脂（日立化成工業製、メラン474A）に硬化触媒としてp-トルエンスルホン酸を7重量%混合した樹脂を、グラビアコーターで 10 g/m^2 の塗工量で塗工した後、 120°C の熱風乾燥器中に60秒入れることで熱硬化させ、アンカー層を設けた。次いで、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-360）と放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、X-62-7200）の混合物を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで紙基材上のアンカー層塗工面に 3 g/m^2 で塗工した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、4%であった。次いで、この樹脂組成物を塗布した紙基材を、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 3 Mrad となるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させ樹脂被覆層となし、透気度が 3500 秒であるマーキングシートを得た。

【0051】実施例6

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ダイアホイル製、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、PETと略す）上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-350）と放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、X-62-7200）を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで 4 g/m^2 で塗工した。このPETフィルムと、紙基材として実施例1と同様のキャストコート紙の水性塗工層面とを重ね合わせ、二本の圧着ロール間を通し、更に、密着状態のまま、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 3 Mrad となるようにPETフィルム側から電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させた後、PETフィルムを剥離することにより、透気度が 3200 秒であるマーキングシートを得た。樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化

後、熱重量分析により求めた結果、7%であった。

【0052】実施例7

マーキングシート用の紙基材として、実施例1と同様のキャストコート紙を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-309）をグラビアコーターで 5 g/m^2 で塗工した後、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 1 Mrad となるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させることでアンカー層を設けた。一方、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-360）と放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、X-62-7200）の混合物を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターでPETフィルム上に 3 g/m^2 で塗工した。このPETフィルムの樹脂組成物塗布面と、アンカー層を設けた紙基材のアンカー層面とを重ね合わせ、二本の圧着ロール間を通し、更に、密着状態のまま、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 3 Mrad となるようにPETフィルム側から電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させた後、PETフィルムを剥離することにより、透気度が 3200 秒であるマーキングシートを得た。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、7%であった。

【0053】比較例1

マーキングシート用の紙基材として、実施例1と同様のキャストコート紙を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-309）をグラビアコーターで 4 g/m^2 で塗工した。次いで、この樹脂組成物を塗布した紙基材を、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 3 Mrad となるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させ樹脂被覆層となし、透気度が 3000 秒であるマーキングシートを得た。

【0054】比較例2

マーキングシート用の紙基材として、塗工紙（三菱製紙製、ダイヤホワイトコートS、 165 g/m^2 ）を使用した。この紙基材上に、放射線硬化性樹脂（東亜合成化学工業製、アロニックスM-350）と放射線硬化性シリコン樹脂（信越化学工業製、X-62-7200）を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、グラビアコーターで 4 g/m^2 で塗工した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、8%であった。この樹脂組成物を塗工した紙基材を、窒素雰囲気（酸素濃度 200 ppm 以下）中で、 200 kV の加速電圧で、吸収線量が 3 Mrad

となるように電子線照射（日新ハイボルテージ（株）製、商品名キュアトロン）を行い、樹脂組成物を硬化させ樹脂被覆層となし、透気度が800秒であるマーキングシートを得た。

【0055】比較例3

マーキングシート用の紙基材として、上質紙（三菱製紙製、表紙用紙、150g/m²）を使用した以外は、実施例6と同様にして、ガーレー・デンソメーターを用いJIS P8117に規定される透気度が100秒であるマーキングシートを得た。このマーキングシートの樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、7%であった。

【0056】比較例4

マーキングシート用の紙基材として、塗工紙（三菱製紙製、パールデラックス、165g/m²）を使用し、水性塗工面にコロナ処理を行った後、ポリプロピレン樹脂を15μmの厚みで溶融押し出ししてラミネートすることで、マーキングシートを得た。

【0057】以上、実施例1～7、及び比較例1～4で得られたマーキングシートについて、以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。試験方法は、以下の通りである。

【0058】試験1〔筆記性〕

得られたマーキングシートの筆記面に、白板用マーキン

グペンにより模様を筆記し、10分間放置した後、筆記された模様の形状がそのまま保持されて完全に読み取れるものを優とし、インキがはじいたり、筆記面である樹脂被覆層に浸透して滲んだりすることで、模様の筆跡が保たれていなかったものを並とした。

【0059】試験2〔筆記－消去性〕

マーキングシート筆記面上に、白板用マーキングペンにより記録の筆記を行い、一般に市販されているホワイトボード用イレーザにより筆跡の消去を行った。この作業を繰り返して行い、筆跡が完全に消去できなくなる繰り返し回数が300回よりも大のものを筆記－消去性優、50～300回の範囲のものを並、50回未満のものを劣とした。

【0060】試験3〔非定着性〕

マーキングシート筆記面上に、白板用マーキングペンにより記録の筆記を行い、1週間放置した後、一般に市販されているホワイトボード用イレーザにより筆跡の消去を行った。筆跡が完全に消去できるものを非定着性優、やや跡が残る、強く擦らないと筆跡が完全に消去できないものを並、筆跡の10%以上が消去できないものを劣として判定を行った。

【0061】

【表1】

実施例 又は 比較例	珪素重 量比率 (%)	ガーレー 透気度 (秒)	筆記性	筆記－ 消去性	非定着性
実施例1	0.2	3000	優	並	優
	0.5	3100	優	優	優
	3	3300	優	優	優
	6	3000	優	優	優
	10	3600	優	優	優
	12	3200	並	優	優
	15	3400	並	並	優
実施例2	0.5	1000	優	優	優
実施例3		1500	優	優	優
実施例4		3500	優	優	優
実施例5		3200	優	優	優
実施例6		3200	優	優	優
実施例7		3200	優	優	優
比較例1	0	3000	優	劣	劣
比較例2	8	800	優	並	劣
比較例3	7	100	優	劣	劣
比較例4	0	---	優	劣	劣

【0062】評価・・・実施例において作製したマーキングシートは、白板用マーキングペンによる記録の筆記性は良好であり、筆記面である樹脂被覆層を構成する樹脂組成物により、筆記動作を、筆記面に傷をつけたりインキをはじいたりすることなく滑らかに行え、且つ筆跡の消去においても、樹脂組成物中に含まれるシリコン樹脂の働きで、筆記後に時間が経過しても筆跡を残すこと

なく完全に消去でき、ホワイトボード用イレーザの擦過に伴う樹脂被覆層の脱落なしに、繰り返しの筆記－消去を行うことができた。

【0063】

【発明の効果】本発明の評価からも明かなように、本発明のマーキングシートは、白板用マーキングペンによる筆記性、繰り返しの筆記－消去性に優れており、更

に、紙基材を使用していることから、通常の紙同様の携帯性が得られ、実用的価値が大である。

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06344655
PUBLICATION DATE : 20-12-94

APPLICATION DATE : 04-06-93
APPLICATION NUMBER : 05134695

APPLICANT : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD;

INVENTOR : MATSUSHITA TOSHIHIKO;

INT.CL. : B41M 5/00

TITLE : MARKING SHEET

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a marking sheet excellent in writing properties and repeated writing-erasing properties.

CONSTITUTION: A marking sheet is constituted by successively laminating an aq. coating layer and a resin coating layer on at least the single surface of a paper base material and the compsn. of the resin coating layer is based on a radiation curable resin and a radiation curable silicone resin and characterized by that Gurley air permeability specified in JIS-S-8117 is 1000sec or higher. Pref., an anchor layer is provided between the water-based coating layer and the resin coating layer.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO